

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Eiji TOYODANO

Appln. No.: 10/055,995

Confirmation No.: 2113

Filed: January 28, 2002

For: ADHESIVE TAPE AND PROCESS FOR REMOVING RESIST



Group Art Unit: 1734

Examiner: Not yet assigned

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

RECEIVED
MAY 23 2002
TC 1700

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2001-020946

Date: May 21, 2002

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application 2001年 1月30日

出願番号
Application Number: 特願2001-020946
[ST.10/C]: [JP2001-020946]

出願人
Applicant(s): 日東電工株式会社

RECEIVED
MAY 23 2002
TC 1700

2002年 1月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3117165

【書類名】 特許願

【整理番号】 P13-52

【提出日】 平成13年 1月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

【氏名】 豊田 英志

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代表者】 山本 英樹

【電話番号】 0726-22-2981

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010294

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト除去用接着テープとレジスト除去方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基材上に、硬化後の100℃における初期引張り弾性率が10MPa以上となるような硬化型の接着剤層を有することを特徴とするレジスト除去用接着テープ。

【請求項2】 曲げ剛性が単位幅あたり 1×10^{-4} (N・m) 以上である支持基材上に、接着剤層を有することを特徴とするレジスト除去用接着テープ。

【請求項3】 請求項2に記載の支持基材上に、請求項1に記載の接着剤層を有することを特徴とするレジスト除去用接着テープ。

【請求項4】 レジスト膜画像が存在する物品上に、請求項1～3のいずれかに記載の接着テープを貼り付け、この接着テープとレジスト膜画像とを一体に剥離することを特徴とするレジスト除去方法。

【請求項5】 請求項4に記載のレジスト除去方法において、剥離操作を50℃以上の加熱条件下で行なうことを特徴とするレジスト除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば半導体、薄膜磁気ヘッド、回路、各種プリント基板、各種マスク、リードフレームなどの微細加工部品の製造に際し、これら半導体ウエハなどの物品上の不要となったレジスト材を除去するのに用いられる接着テープ、シート類（以下、接着テープという）と、これを用いたレジスト除去方法に関する。

以下、半導体デバイス製造の例を用いて説明するが、本発明は、レジスト材が表面に存在する物品であれば、何らその用途に限定されるものではないが、特に半導体デバイス製造において、ウエハ上の不要となったメッキ後あるいはエッチング後のレジスト材の除去に好適に採用される。

【0002】

【従来技術】

半導体デバイスの製造においては、シリコンウエハ上にレジスト材を塗布し、通常のフォトリソプロセスにて所定のレジスト膜画像が形成される。これをマスクとして、エッチング後、不要となったレジスト材が除去され、所定の回路が形成される。ついで、つぎの回路を形成するため、再度レジスト材を塗布するというサイクルが繰り返し行われる。また、各種基板に回路を形成する場合も、レジスト膜画像の形成後、不要となったレジスト材が除去される。

この際、不要となったレジスト材の除去は溶剤、薬液を用いて行われるのが一般的である。しかし、有害な薬液を使用することによる作業環境の悪化や、廃液処理等の環境対策が煩わしいという問題があった。特に各種パンプ形成におけるメッキ工程においては、 $20 \sim 120 \mu\text{m}$ 程度の厚膜のレジスト材が使用されるため、大量の薬液による長時間の除去処理が必要となり、薬液除去後のレジスト残渣も問題となっている。

このため、最近では高分子重合体からなる接着テープをレジスト膜画像の上面に貼り付け、加熱処理などの特定の処理を施したのち、この接着テープとレジスト材とを一体に剥離する方法などが提案されている（例えば特開平4-345015号公報など）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような接着テープ類を使用する方法は、レジストの種類によっては剥離がうまく行なえない場合がある。特にレジスト膜厚が $10 \mu\text{m}$ を超えるような場合は、従来のレジスト除去用接着テープでは剥離が困難な場合が多い。本発明は、上記のような厚膜のレジスト材についても良好に剥離を行なうことができることを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討した結果、加熱条件下で剥離操作を行なうことで剥離しやすくなり、この際、硬化後に加熱条件下においても高弾性率を維持するような接着剤層を有する接着テープを用いることで剥離性が向上することを見出した。さらに、曲げ剛性の高い支持基材にこのような接着剤

層を設けた接着テープを用いることにより、より一層剥離性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち本発明は、支持基材上に、硬化後の100℃における初期引張り弾性率が10MPa以上となるような硬化型の接着剤層を有することを特徴とするレジスト除去用接着テープ（請求項1）、曲げ剛性が単位幅あたり 1×10^{-4} (N・m) 以上である支持基材上に、接着剤層を有することを特徴とするレジスト除去用接着テープ（請求項2）、上記接着剤層と上記支持基材との組み合わせからなるレジスト除去用接着テープ（請求項3）、レジスト膜画像が存在する物品上に請求項1～3のいずれかに記載の接着テープを貼り付け、この接着テープとレジスト膜画像とを一体に剥離することを特徴とするレジスト除去方法（請求項4）および、請求項4記載のレジスト除去方法において、剥離操作を50℃以上の加熱条件下で行なうことを特徴とするレジスト除去方法（請求項5）に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明において、レジスト材が存在する物品とは、例えば半導体基板やガラス基板などの物品上に公知のレジスト材を塗布し、通常のプロセスにより所定のレジストパターンを形成し、このレジスト材をマスクに開口部に金属めっき、エッチングなどの種々の処理を施した状態にあるものなどが挙げられる。ここでは、レジスト材の厚さは上記めっきを行なう場合などでは、通常 $10 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ の膜厚で、主にネガ型の液体レジストもしくはドライフィルムレジストが好んで用いられる。このような厚膜のレジスト材は、パターンニング時の紫外線照射等により硬化しているため、室温状態ではテープによる引き剥がしを行なうことが困難である。

【0007】

しかしながら、この硬化後のレジスト材は熱可塑性を有しているため、加熱することで柔らかくなり、基板との密着性も低下する。このために引き剥がしがより容易となる。引き剥がし時の温度は、剥離するレジスト材によるが、一般に50℃～200℃、好ましくは80℃～150℃の間である。ところが、通常のレジ

スト除去用接着テープに用いられる接着剤も、レジスト材と同様にこのような加熱条件で可塑化するため、剥離応力をレジスト表面に伝達することが困難となり、結果としてうまくレジスト材を剥離できない。上記の問題点は、接着剤層として、加熱条件下においても高弾性率を維持するものを用いることで解決可能であることを見出した。このことにより、剥離応力をレジスト材上へ集中させることができ、剥離に対して好結果をもたらす。すなわち、100℃における硬化後の接着剤層の初期引っ張り弾性率が10MPa以上、好ましくは20～200MPa程度となるような接着テープを用いることにより、レジスト材を良好に剥離できることがわかった。

【0008】

ここで用いられる接着テープは、支持基材上に通常20～150 μ mの接着剤層を設けて、シート状やテープ状などの形態としたものである。支持基材表面は通常、接着剤層との密着性を確保する目的で、コロナ放電処理などの物理的な表面処理や、密着付与層の下塗り処理が行なわれる。また、貼り付け時の基板凹凸への追従性を確保するために、支持基材とレジスト除去用接着剤層との間にアクリル系、ゴム系などの各種ポリマー、あるいはこれらを主成分とする感圧接着剤などからなる所定の厚みの中間層を設けたりすることも可能である。支持基材としては特に限定されず、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、アセチルセルロースなどからなる厚さが通常25～500 μ m程度のプラスチックフィルムが好ましく用いられるが、特に曲げ剛性の大きいものが好ましい。具体的には単位長さ（幅）あたりの曲げ剛性が $1 \times 10^{-4} (\text{N} \cdot \text{m})$ 以上となるものがよく、より好ましくは 5×10^{-4} 以上 1×10^{-1} 以下である。このような支持基材を用いることにより、より均一な剥離が行なえる。ここでいう曲げ剛性とは、材料力学でいうところの曲げに対する物体の変形しにくさの度合いであり、フィルムの引張り弾性率Eと断面二次モーメントIを掛けたものであらわされる。この曲げ剛性は、曲げを受けるフィルムの厚さの3乗に比例し、フィルムの素材と形状が決まれば計算により算出される（式1参照）。

$$\text{曲げ剛性} = E(\text{N/m}^2) \times I(\text{m}^4) \quad (\text{式1})$$

ここで、 $I=1/12 \times b \times h^3$ (b: 曲げを受けるフィルムの幅; h: フィルム厚み)

【0009】

ここで用いられる接着剤層は特に限定されないが、好ましくは、光照射などにより硬化してレジスト材と一体となる硬化型接着剤を用いるのがよく、中でも、アクリルポリマーに光重合性化合物と光重合開始剤を含ませてなる光硬化型接着剤が好ましく用いられる。

【0010】

ポリマーは、感圧性接着剤に適用される公知の各種重合体がいずれも使用可能であるが、加熱時の高弾性を発現する観点から、全体の組成の50重量%以上がメタクリル酸アルキルエステル類とするのが好ましい。このメタクリル系重合体は、メタクリル酸アルキルエステル、およびアクリル酸アルキルエステルなどを主単量体とし、これにカルボキシル基ないし水酸基含有単量体やその他の反応性官能基含有単量体を用いて、これらの単量体を常法により溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などの方法で重合させることにより、得ることができる。このようなモノマーから構成されるメタクリル系ポリマーの分子量は、重量平均分子量で、通常1万～150万、特に3万～30万であるのが好ましい。

【0011】

重合性化合物は、光もしくは熱エネルギーの付与により硬化しうるものであるが、好ましくは、光硬化型化合物が用いられる。このような化合物は、光照射により硬化しうる不飽和二重結合を1個以上有する不揮発性化合物であり、この光重合性化合物の使用量は高分子重合体100重量部あたり、通常10重量部以上200重量部以下とするのが好ましい。

このような重合性化合物としては、たとえば、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エ

ポキシ（メタ）アクリレート、オリゴエステル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらの中から、1種または2種以上が用いられる。硬化後加熱時における弾性率を上げるため、通常これらのうち1種類以上は分子内に3個または4個の不飽和二重結合を有するものが用いられる。また、上記の重合開始剤、特に光重合開始剤としては、ベンジルジメチルケタール、ベンゾイン、ジベンジル、チオキサンソン系化合物、ベンゾインエチルエーテルなどの紫外線など、照射にてラジカルを発生するものなどが主として用いられる。

【0012】

また、硬化後接着剤中の低分子量成分を減少させ、接着剤の凝集力を向上させるために、多官能性化合物、たとえば、多官能エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、アジリジン化合物などを適当量含ませる場合もある。さらに、本発明の効果を損なわない限り、粘着付与剤、着色剤、老化防止剤などの公知の各種添加剤を含ませることもできる。

【0013】

本発明の最も好ましい態様は、上記の曲げ剛性が単位幅あたり 1×10^{-4} (N・m) 以上である支持基材上に、硬化後の100℃における初期引張り弾性率が10MPa以上となるような硬化型の接着剤層を有するレジスト除去用接着テープである。

【0014】

また本発明のレジスト除去方法は、その適用工程は特に限定されないが、特に半導体、薄膜磁気ヘッド、回路、各種プリント基板、各種マスク、リードフレームなどの微細加工部品の製造工程に採用することができる。よって本発明は、かかるレジスト除去方法を少なくとも工程中に含む各種微細加工部品の製造方法、及びかかるレジスト除去方法を用いて製造した半導体、薄膜磁気ヘッド、回路、各種プリント基板、各種マスク、リードフレームなどの微細加工部品も提供するものである。

【0015】

【実施例】

つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、実施例で剥離除去の対象としたレジスト膜画像Aは、つぎの参考例1の方法により半導体ウ

エハ上に形成されたものである。

参考例 1

半導体素子が形成されたシリコンウエハ表面に外部との接続のための電極部と絶縁部を設け、表面にネガ型のドライフィルムレジスト（厚さ $120\mu\text{m}$ ）を貼り合わせ、定法により露光、現像を行い、パターンを形成した。その後、このレジストパターンをマスクにしてウエハ表面に銅めっき（めっき厚み $110\mu\text{m}$ ）を施した。このように形成したシリコンウエハ上の画像パターンを、レジスト膜画像 A とした。

【0016】

実施例 1

常法により合成したメタクリル酸メチル／メタクリル酸エチル／メタクリル酸n-ブチル／アクリル酸＝40/25/25/10（重量比）の共重合体からなるアクリルポリマー A（重量平均分子量11万、重量平均分子量（Mw）÷数平均分子量（Mn）＝2）の35%トルエン溶液200g、ポリエチレングリコール400ジアクリレート（新中村化学製「NKエステルA-400」）10g、トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学製「A-TMPT」）10g、テトラメチロールメタントリアクリレート（新中村化学製「A-TMM3」）10g、ベンジルジメチルケタール（チバスペシャリティケミカルズ製「イルガキュア651」）2gのトルエン溶液を、厚さが $50\mu\text{m}$ のポリエステル支持フィルム（三菱化学ポリエステルフィルム(株)製「N100G50」。単位長さあたりの曲げ剛性： 4.2×10^{-5} （N・m））上に塗布し、乾燥オーブンにて 130°C で各々3分間乾燥し、厚さが $50\mu\text{m}$ の接着剤層を形成し、レジスト除去用接着テープを作製した。この接着剤層の硬化後の 100°C における初期引っ張り弾性率（ヤング率）は32MPaであった。

【0017】

つぎに、半導体ウエハ上のレジスト膜画像 A に、上記の接着テープを 100°C の加熱下、圧着ロールにより貼り付けたのち、高圧水銀ランプにより、紫外線を $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射量で照射し、接着テープを硬化させた。その後、この接着テープと上記画像 A とを 100°C の加熱条件下で一体に剥離して、ウエハ上から上記画像 A を除去した。除去後の目視観察では半導体ウエハ上のレジスト材は全て除去され

たが、顕微鏡観察からはレジスト材の下地膜と銅めっき柱との境界付近にわずかに厚さ数十 μm のレジスト材の残渣が観察された。

【0018】

実施例 2

支持フィルムとして、厚さ125 μm のポリエステルフィルム（東洋紡績（株）製「A4100」。単位長さあたりの曲げ剛性； $6.5 \times 10^{-4} (\text{N} \cdot \text{m})$ ）を使用し、他は実施例 1 と全く同様にして、光硬化型のレジスト除去用接着テープを作製した。実施例 1 と同様にしてレジスト膜画像 A の剥離除去を行った。除去後の目視観察では半導体ウエハ上のレジスト材は全て除去されていた。また、顕微鏡観察からもレジスト材の残渣は観察されなかった。

【0019】

実施例 3

常法により合成したアクリル酸n-ブチル／アクリルニトリル／アクリル酸＝85/15/3（重量比）の共重合体からなるアクリルポリマーB（重量平均分子量82万、重量平均分子量（Mw）÷数平均分子量（Mn）＝4）の20%トルエン溶液100g、ウレタンアクリレート（新中村化学製「U-N-01」）6g、イソシアネート架橋剤（日本ポリウレタン製「コロネートL」）0.6g、ベンジルジメチルケタール（チバスペシャリティケミカルズ製「イルガキュア 6 5 1」）0.6gのトルエン溶液を粘着剤溶液として用いた以外は実施例 1 と同様にして光硬化型のレジスト除去用接着テープを作製した。この接着剤層の硬化後の100℃における初期引っ張り弾性率（ヤング率）は2.5MPaであった。実施例 1 と同様にしてレジスト膜画像 A の剥離除去を行った。除去後の目視観察では半導体ウエハ上のレジスト材は全て除去されたが、顕微鏡観察からはレジスト材の下地膜と銅めっき柱との境界付近に厚さ数十 μm のレジスト材の残渣が観察された。

【0020】

比較例 1

実施例1で用いた厚さ50 μm の支持フィルム上に、実施例3で用いた粘着剤溶液を塗布し、厚み50 μm の光硬化型のレジスト除去用接着テープを作製した。実施例 1 と同様にしてレジスト膜画像 A の剥離除去を行った結果、レジスト材は殆ど除

去できず、接着テープとレジスト材表面の間の界面剥離が起こった。

【0021】

比較例 2

剥離時の基板の温度を室温でおこなう他は実施例 3 と全く同様にして、レジスト膜画像 A の剥離除去を行った。その結果、基板上のレジスト材は全く除去することができなかった。

【0022】

【発明の効果】

以上のように本発明は、硬化後の接着剤層の初期引張り弾性率を高く設定すること、又は／および支持基材の曲げ剛性を高くすることにより、剥離時の応力をレジスト材表面に集中させ剥離を均一に行なうことができる。これにより、特に厚膜のレジスト材の除去を確実に行なう方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、例えば半導体、薄膜磁気ヘッド、回路、各種プリント基板、各種マスク、リードフレームなどの微細加工部品の製造に際し、これら半導体ウエハなどの物品上の不要となったレジスト材を除去するのに用いられる接着テープ、シート類（以下、接着テープという）と、これを用いたレジスト除去方法を提供する。

【解決手段】 支持基材上に、硬化後の100℃における初期引張り弾性率が10MPa以上となるような硬化型の接着剤層を有する、又は／及び曲げ剛性が単位幅あたり 1×10^{-4} (N・m) 以上である支持基材上に、接着剤層を有することを特徴とするレジスト除去用接着テープである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏 名 日東電工株式会社